

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

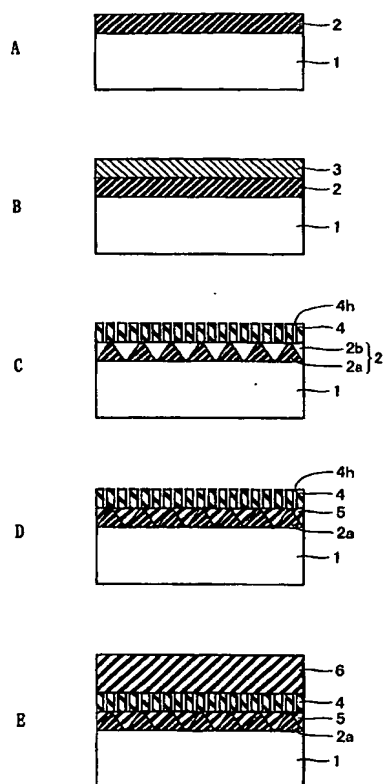
(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 23 日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/112112 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01L 21/205 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007420 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中畑 成二 (NAKAHATA, Seiji) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).
(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 24 日 (24.05.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 中野 稔, 外 (NAKANO, Minoru et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP).
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願 2003-165083 2003 年 6 月 10 日 (10.06.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: III NITRIDE CRYSTAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME(54) 発明の名称: III 族窒化物結晶およびその製造方法

(57) Abstract: A high-quality III nitride crystal with a low dislocation density and a method for producing such a III nitride crystal are disclosed. A III nitride crystal film (2) is grown on a substrate (1), and a metal film (3) is deposited thereon. By conducting a heat treatment, the metal film (3) is changed into a metal nitride film (4) and fine pores (4h) are formed therein while void portions (2b) are formed in the III nitride crystal film (2). By further growing III nitride crystals, the void portions (2b) are filled with filler III nitride crystals (5) and III nitride crystals (6) are formed on the metal nitride film (4).

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

転位密度の小さい良質のⅠⅠⅠ族窒化物結晶およびその製造方法を提供する。

基板1上にⅠⅠⅠ族窒化物結晶膜2を成長させ、さらにその上に金属膜3を堆積させる。その後、熱処理することによって前記金属膜3を金属窒化物膜4に変えかつ細孔4hを生じさせるとともに、前記ⅠⅠⅠ族窒化物結晶膜2中に空隙部2bを形成する。さらにⅠⅠⅠ族窒化物結晶を成長させることにより、前記空隙部2bを埋め込み用ⅠⅠⅠ族窒化物結晶5で埋め込み、前記金属窒化物膜4上にⅠⅠⅠ族窒化物結晶6を成長させる。

明細書

I I I 族窒化物結晶およびその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、I I I 族窒化物結晶およびその製造方法に関し、より詳しくは、転位密度の低い良質なI I I 族窒化物結晶およびその製造方法に関する。

背景技術

- 10 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶 ($0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y \leq 1$) などのI I I 族窒化物結晶は、LED (発光ダイオード; Light Emitting Diode) またはLD (レーザダイオード; Laser Diode) 用の材料として脚光を浴びており、また、電子デバイス用素子としての展開も期待されている。

- 15 しかし、上記I I I 族窒化物結晶は、バルク結晶成長が難しく、実用に耐えるI I I 族窒化物結晶の自立基板が得られていない。現在実用化されているI I I 族窒化物結晶成長の基板はサファイア基板であり、単結晶サファイア基板の上にMOVPE (有機金属気相成長; Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) 法などによりI I I 族窒化物結晶をエピタキシャル成長させる方法が一般的に用いられる。

- 20 ところが、サファイア基板は、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶と格子定数が異なるため、サファイア基板上に直接 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶を成長させても、単結晶を得ることができない。

- 25 そこで、サファイア基板基板上に、まず低温で $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ のバッファ層を成長させ、前記バッファ層の上に $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶を成長させる方法が提案された (たとえば、特開昭63-188983号公報参照)。かかるバッファ層を設けることにより、基板の格子と $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶の格子との歪みを緩和し、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ の単結晶のエピタキシャル成長が可能になった。しかし、かかる方法においても、基板と $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶の格子の歪みにより、 $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ の転位が発生し、LDなどの製作の障害となる。

そこで、転位密度を低下するために、サファイア基板上に、GaN層を成長させ、さらにその上に金属膜を堆積させた後、熱処理することによりGaN層に空

隙部を形成させた後、その空隙部をGaN結晶成長により埋め、さらに上記金属膜にGaN結晶を成長させることが提案されている（たとえば、特開2002-343728号公報参照）。

5 発明の開示

上記の方法においては、GaN結晶以外のIII族窒化物結晶の成長が行われていないのが現状である。

上記現状に鑑み、本発明は、GaN結晶に限らず、転位密度の小さい良質のIII族窒化物結晶およびその製造方法を提供することを目的とする。

- 10 上記目的を達成するために、本発明にかかるIII族窒化物結晶の製造方法は、基板上にIII族窒化物結晶膜を成長させる工程、前記III族窒化物結晶膜上に金属膜を堆積する工程、前記III族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜に細孔を生じさせるとともに、前記III族窒化物結晶膜中に空隙部を形成する工程、前記空隙部が形成
- 15 されたIII族窒化物結晶膜上に、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中で埋め込み用III族窒化物結晶を成長させて、前記III族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込む工程、前記金属膜上に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とする。

- また、本発明にかかるIII族窒化物結晶の製造方法は、基板上にIII族窒化物結晶膜を成長させる工程、前記III族窒化物結晶膜上に金属膜を堆積する
- 20 工程、前記III族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜を金属窒化物膜に変え、かつ、前記金属窒化物膜に細孔を生じさせるとともに、前記III族窒化物結晶膜中に空隙部を形成する工程、前記空隙部が形成されたIII族窒化物結晶膜上に、酸素濃度0.1モ
- 25 ル%以下の雰囲気中で埋め込み用III族窒化物結晶を成長させて、前記III族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込む工程、前記金属窒化物膜上に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とする。

また、本発明にかかるIII族窒化物結晶は、上記III族窒化物結晶の製造

方法によって得られるⅠⅠⅠ族窒化物結晶である。

図面の簡単な説明

図１は、本発明にかかるⅠⅠⅠ族窒化物結晶の製造方法を説明する図である。

5

発明を実施するための最良の形態

本発明にかかるⅠⅠⅠ族窒化物結晶の一の製造方法は、図１を参照して、図１Ａに示すように基板１上にⅠⅠⅠ族窒化物結晶膜２を成長させる工程、図１Ｂに示すように前記ⅠⅠⅠ族窒化物結晶膜２上に金属膜３を堆積する工程、図１Ｃに示すように前記ⅠⅠⅠ族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、
10 熱処理することにより、前記金属膜に細孔４ｈを生じさせるとともに、前記ⅠⅠⅠ族窒化物結晶膜２に、空隙部２ｂが形成されたⅠⅠⅠ族窒化物結晶部２ａを得る工程、図１Ｄに示すように前記空隙部２ｂが形成されたⅠⅠⅠ族窒化物結晶部
15 ２ａ上に、酸素濃度０．１モル％以下の雰囲気中で埋め込み用ⅠⅠⅠ族窒化物結晶５（ⅠⅠⅠ族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込むことを目的として成長させたⅠⅠⅠ族窒化物結晶）を成長させて、前記ⅠⅠⅠ族窒化物結晶膜２中の空隙部を埋め込む工程、図１Ｅに示すように前記金属膜上に酸素濃度０．１モル％以下の雰囲気中でⅠⅠⅠ族窒化物結晶６を成長させる工程を含む。

ⅠⅠⅠ族窒化物膜２および金属膜３を形成した後熱処理を行なうことによって
20 生じるⅠⅠⅠ族窒化物膜２中の空隙部２ｂに、埋め込み用ⅠⅠⅠ族窒化物結晶５を成長させ前記空隙部２ｂを埋め込み、さらに上記熱処理によって細孔４ｈが生じた上記金属膜上にⅠⅠⅠ族窒化物結晶６を成長させることにより、基板１とⅠⅠⅠ族窒化物結晶６との格子定数の違いによる歪みを解消することができる。したがって、上記熱処理は、金属膜に細孔を形成し、かつⅠⅠⅠ族窒化物膜に空隙
25 部を形成するために必要な温度で行なえば足りる。かかる観点から、熱処理温度は７００℃以上とすることが好ましい。

さらに、上記空隙部２ｂでの埋め込み用ⅠⅠⅠ族窒化物結晶５の成長および細孔４ｈが生じた前記金属膜上でのⅠⅠⅠ族窒化物結晶６の成長の際の雰囲気を酸素濃度０．１モル％以下とすることにより、ＧａＮ結晶に限られず、 Al_xGa_yI

n_{I-x-y} N結晶を含む広い範囲のIII族窒化物結晶を良好に成長させることができる。酸素濃度が0.1モル%を超えると、転位密度が大きくなりまた酸化物が生成しやすくなり、あるいは酸素イオンの混入による点欠陥が生成しやすくなり、III族窒化物結晶の良好な成長が阻害される。転位密度を小さくする観点から、酸素濃度は0.01モル%以下がより好ましい。

本発明にかかるIII族窒化物結晶の別の製造方法は、図1を参照して、図1Aに示すように基板1上にIII族窒化物結晶膜2を成長させる工程、図1Bに示すように前記III族窒化物結晶膜2上に金属膜3を堆積する工程、図1Cに示すように前記III族窒化物結晶膜2を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜3を金属窒化物膜4に変え、前記金属窒化物膜4に細孔4hを生じさせるとともに、前記III族窒化物結晶膜2中に空隙部2bを形成する工程、図1Dに示すように前記空隙部2bが形成されたIII族窒化物結晶膜2上に、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中で埋め込み用III族窒化物結晶5を成長させて、前記III族窒化物結晶膜2中の空隙部を埋め込む工程、図1Eに示すように前記金属窒化物膜4上に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶6を成長させる工程を含む。

III族窒化物膜2および金属膜3を形成した後熱処理を行なうことによって、通常、金属膜3の少なくとも表面は窒化されて金属窒化物膜4が形成されるが、金属膜の窒化を促進させるためには、熱処理の際に窒素源として N_2 ガスまたは窒素原子を含有するガス（たとえば、 NH_3 ガスなど）を添加することが好ましい。かかる金属窒化物の生成により細孔4hの形成が促進され、上記空隙部2bでの埋め込み用III族窒化物結晶5の成長が容易となる。

一方、上記熱処理によって、金属膜3の表面が窒化されなくても、少なくとも金属膜3に細孔4hが形成され、かつ、III族窒化物結晶膜2に空隙部2bが形成されれば、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶を成長させる際に、金属膜に生じた細孔を通じて、優先的に前記空隙部2bにIII族窒化物結晶が埋め込み用III族窒化物結晶5として成長して、前記空隙部2bを埋めることができるため、基板1とIII族窒化物結晶6との格子定数の違いによる歪みを解消することができる。

ここで、本発明においては、埋め込み用Ⅲ族窒化物結晶およびⅢ族窒化物結晶を成長させる際の雰囲気として、酸素濃度0.1モル%以下の還元性雰囲気を形成する。酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気を形成する方法には、本発明の目的に反しない限り特に制限はない。たとえば、Ⅲ族窒化物結晶の窒素源となるN₂ガスまたはNH₃ガスなどに加えて、酸素還元剤として、H₂ガスを用いる方法またはカーボンを用いる方法などが好ましい方法として挙げられる。また、これらの方法を併用することも好ましい。ここで、酸素還元ガスであるH₂ガスおよび窒素原料ガスであるNH₃ガスが共存すると、式(1)の反応により酸素が除去されと考えられる。かかる場合は、H₂ガスのNH₃ガスに対するモル比は10%以上が好ましい。10%未満であると式(1)の反応による酸素低減効果が低下すると考えられる。



カーボン(C)としては、活性炭、カーボン製プレートなどが好ましく用いられる。カーボンを用いる場合は、全体の原料ガス1m³に対する表面積(以下、単位表面積という)が100cm²/m³以上のカーボンを用いることが好ましい。

本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法において、Ⅲ族窒化物結晶としては、Al_xGa_yIn_{1-x-y}N結晶(0 ≤ x、0 ≤ y、x + y ≤ 1)が好ましい。Ⅲ族窒化物結晶においてAl_xGa_yIn_{1-x-y}N結晶は、LEDまたはLD用の材料として極めて有用なものである。

また、本発明にかかるⅢ族窒化物結晶の製造方法において、金属膜としては、チタン、バナジウム、または少なくともチタンもしくはバナジウムを含む合金が好ましく挙げられる。これら以外でも、Ⅲ族窒化物結晶膜の分解を促進する触媒作用をもつ金属または合金であれば使用できる。たとえば、Fe、Ni、Zr、Hf、W、Ptまたはこれらのうち少なくとも1の金属元素を含む合金などが挙げられる。

また、金属膜の厚さは10nm～1000nmが好ましい。10nm未満であると窒化した際に金属膜が剥離する場合があります。1000nmを超えると窒化しても細孔が生じにくい。さらに、安定した細孔が生成する観点から、金属膜の厚さは20nm～500nmがより好ましい。

さらに、本発明にかかるⅢⅢⅢ族窒化物結晶の製造方法において、基板を除去して、基板の金属膜上に成長させたⅢⅢⅢ族窒化物結晶のみを得ることができる。基板を除去する方法に特に制限はないが、基板を保持して研削あるいはレーザー照射により除去する方法、ヒートショックにより熱膨張係数の違う基板とⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜を分離する方法などが好ましく用いられる。

また、本発明にかかるⅢⅢⅢ族窒化物結晶のさらに別の製造方法は、上記のⅢⅢⅢ族窒化物結晶の製造方法により得られたⅢⅢⅢ族窒化物結晶の上に、さらに、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させる工程を含む。本発明にかかるⅢⅢⅢ族窒化物結晶の製造方法は、多段階のⅢⅢⅢ族窒化物結晶の成長に適用することができ、転位密度の小さいⅢⅢⅢ族窒化物結晶の層の厚さを大きくしたり、転位密度の小さい2種以上のⅢⅢⅢ族窒化物結晶の層を形成することができる。

本発明にかかるⅢⅢⅢ族窒化物結晶は、上記の製造方法によって得られるものである。上記製造方法により、基板とⅢⅢⅢ族窒化物結晶との格子定数の違いによる歪みを解消するとともに、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶成長の際の酸素濃度を0.1モル%以下の低濃度に維持することができ、転位密度の小さい良質のⅢⅢⅢ族窒化物結晶が得られる。

実施例

さらに、以下の実施例によって、本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1)

図1を参照して、図1Aに示すように、基板1であるサファイア基板上に、MOCVD法によりⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜2であるAlN結晶膜を200nm成長させた。この際、ⅢⅢⅢ族原料としてトリメチルアルミニウム、窒素原料としてNH₃を用いた。次に、図1Bに示すように、上記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜2であるAlN結晶膜上に、蒸着法により金属膜3としてTi膜を100nm堆積させた。次に、図1Cに示すように、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶の結晶成長を行なうための炉（実施例1では、HVPE炉）で、NH₃ガス雰囲気中1000℃で30分間熱処理を行なった。かかる熱処理により、金属膜3には細孔4hが形成され、ⅢⅢⅢ族窒化物結晶が得られる。

I 族窒化物結晶膜 2 である AlN 結晶膜には空隙部 2 b が形成された。XRD (X 線回折法; X-ray Diffraction) により金属膜の表面を分析したところ、TiN が形成されていた。

その後、図 1 D および図 1 E に示すように、III 族原料として Al、窒素原料として NH₃ を用いて、HVPE (ハイドライド気相エピタキシャル成長; Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法により、酸素濃度 0.003 モル% の雰囲気中 1000℃ で、埋め込み用 III 族窒化物結晶 5 および III 族窒化物結晶 6 である AlN 結晶を成長させた。この際、Al の輸送ガスとして HCl ガスを用い、酸素還元剤として H₂ ガスを窒素原料ガスである NH₃ ガスに対して 40% 使用し、さらに単位表面積 200 cm²/m³ のカーボン製プレートを用いた。このとき、HVPE 法による AlN 結晶の成長は、まず、金属膜の細孔 4 h を通じて、上記 AlN 結晶膜の空隙部 2 b に優先的に起こり、前記空隙部 2 b が埋まる。その後、表面に金属窒化物膜 4 である TiN 膜が形成された Ti 膜上に III 族窒化物結晶 6 である AlN 結晶を 400 μm 成長させた。得られた AlN 結晶は、XRD における FWHM (半値幅; Full Width Half Maximum) 値は 90 arcsec であり、TEM 観察により得られた転位密度は $6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ であった。結果を表 1 にまとめた。

(実施例 2 ~ 実施例 6)

表 1 または表 2 に示す条件にて、実施例 1 と同様の手順で、III 族窒化物結晶を作成し、XRD における FWHM 値、転位密度を測定して、その結果を表 1 または表 2 にまとめた。

表 1

				実施例 1	実施例 2	実施例 3
基板				サファイア	サファイア	サファイア
III 族窒化物結晶膜	成長条件	成長方法		MOCVD	MOCVD	MOCVD
		III 族原料 (モル%)		TM-Al	TM-In	TM-Ga (90) TM-In (10)
		窒素原料		NH ₃	NH ₃	NH ₃
	膜	結晶組成		AlN	InN	Ga _{0.9} In _{0.1} N
		膜厚 (nm)		200	50	50
金属膜	堆積条件	堆積方法		蒸着	蒸着	蒸着
		原料		Ti	Ti	Ti-Al
	生成膜	膜組成		Ti	Ti	Ti-Al
		膜厚 (nm)		100	30	300
熱処理			処理ガス	NH ₃	NH ₃	NH ₃ (80) N ₂ (20)
熱処理後の金属膜			膜組成	TiN	TiN	Ti _{0.5} Al _{0.5} N
			空隙率 (%)	33	12	18
III 族窒化物結晶	成長条件	成長方法		HVPE	MOCVD	MOCVD
		III 族原料 (モル%)		Al	TM-In	TM-Ga (90) TM-In (10)
		窒素原料		NH ₃	NH ₃	NH ₃
		還元剤	H ₂ ガス (モル%)	40	10	10
			カーボン単位表面積 (cm ² /m ³)	200	—	200
			酸素濃度 (モル%)	0.003	0.03	0.06
	結晶特性	結晶組成		AlN	InN	Ga _{0.9} In _{0.1} N
		厚さ (μm)		400	5	10
		FWHM (arsec)		90	180	160
		転位密度 (cm ⁻²)		6×10 ⁷	8×10 ⁸	3×10 ⁸

表 2

				実施例 4	実施例 5	実施例 6
基板				SiC	GaAs	サファイヤ
III族窒化物結晶膜	成長条件	成長方法	MOCVD	MOCVD	MOCVD	
		III族原料 (モル%)	TM-Al (40) TM-Ga (60)	TM-Ga	TM-Al (15) TM-Ga (80) TM-In (5)	
		窒素原料	NH ₃	NH ₃	NH ₃	
	膜	結晶組成	Al _{0.4} Ga _{0.6} N	GaN	Al _{0.15} Ga _{0.8} In _{0.05} N	
		膜厚 (nm)	200	500	300	
金属膜	堆積条件	堆積方法	蒸着	蒸着	蒸着	
		原料	V	V-Fe	Ti	
	生成膜	膜組成	V	V	Ti	
		膜厚 (nm)	800	300	500	
熱処理		処理ガス	N ₂	NH ₃	NH ₃	
熱処理後の金属膜		膜組成	VN	VN	TiN	
		空隙率 (%)	36	21	34	
III族窒化物結晶	成長条件	成長方法		HVPE	HVPE	MOCVD
		III族原料 (モル%)		Al (40) Ga (60)	Ga	TM-Al (15) TM-Ga (80) TM-In (5)
		窒素原料		NH ₃	NH ₃	NH ₃
		還元剤	H ₂ ガス (モル%)	30	50	40
			カーボン単位表面積 (cm ² /m ³)	—	1000	—
		酸素濃度 (モル%)		0.02	0.006	0.01
	結晶特性	結晶組成		Al _{0.4} Ga _{0.6} N	GaN	Al _{0.15} Ga _{0.8} In _{0.05} N
		厚さ (μm)		250	300	10
		FWHM (arsec)		120	70	130
		転位密度 (cm ⁻²)		5 × 10 ⁷	6 × 10 ⁵	9 × 10 ⁷

(比較例 1)

5 サファイア基板上に、HVPE法により、まず雰囲気温度500℃でAlNのバッファ層を10nm、次に雰囲気温度1000℃でAlN結晶を100μm成長させた。その際、III族原料としてAl、窒素原料としてNH₃を用い、Alの輸送ガスとしてHClガスを用いた。また、酸素還元剤として窒素原料ガスであるNH₃ガスに対してH₂ガスを50%および単位表面積1000cm²/m³のカーボン製プレートを用いた。得られたAlN結晶は、XRDにおけるFWHM値は220arsecであり、TEM観察により得られた転位密度は8×10⁹cm⁻²であった。

10 (比較例 2)

実施例1と同様に、サファイア基板にAl結晶膜、Ti膜を形成した後、熱処理を行なった。その後、HVPE法により、AlN結晶を成長させた。その際、III族原料としてAl、窒素原料としてNH₃ガスを用い、Alの輸送ガスとしてHClガスを用いた。しかし、H₂ガス、カーボンなどの酸素還元剤は用いず、
15 酸素濃度は0.5%であった。このとき、AlN結晶は得られなかった。

(実施例 7)

実施例4で得られたAl_{0.4}Ga_{0.6}N結晶上に、III族原料として40モル%のAlおよび60モル%のGa、窒素原料NH₃ガスを用いて、HVPE法により、酸素濃度0.02モル%の雰囲気中1000℃で、さらに厚さ500μmの
20 Al_{0.4}Ga_{0.6}N結晶を成長させた。この際、AlおよびGaの輸送ガスとしてHClガスを用い、酸素還元剤として、H₂ガスを窒素原料ガスであるNH₃ガスに対して30%使用した。本実施例で得られたAl_{0.4}Ga_{0.6}N結晶は、XRDにおけるFWHM値は82arsecであり、TEM観察により得られた転位密度は8×10⁶cm⁻²であった。

25 表1および表2における実施例1～実施例6に示すように、基板上にIII族窒化物結晶膜および金属膜を形成し、熱処理した後、埋め込み用III族窒化物結晶およびIII族窒化物結晶を成長させる際に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気を形成することにより、転位密度が1×10⁹cm⁻²未満の良質なIII族窒化物結晶が得られた。さらに、酸素濃度を0.01モル%以下の雰囲気を形成す

ることにより、転位密度が $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 未満の良質な III 族窒化物結晶が得られた。

これに対して、比較例 1 は、基板上に III 族窒化物結晶膜および金属膜を形成し熱処理する工程を含まないため、転位密度が $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と大きくなり、

5 比較例 2 は、埋め込み用 III 族窒化物結晶および III 族窒化物結晶を成長させる際の酸素濃度が 0.1 モル% を超えるために、III 族窒化物結晶である AlN 結晶は得られなかった。

さらに、実施例 7 に示すように、本発明にかかる製造方法により III 族窒化物結晶上にさらに III 族窒化物結晶を成長させることにより、転位密度が $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 未満の良質な III 族窒化物結晶が得られた。

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

15

産業上の利用可能性

上記のように、本発明によれば、基板上に III 族窒化物結晶膜および金属膜を形成し、熱処理した後、埋め込み用 III 族窒化物結晶および III 族窒化物結晶を成長させる際に酸素濃度 0.1 モル% 以下の雰囲気を形成することにより、GaN 結晶に限らず、転位密度の小さい良質の III 族窒化物結晶およびその製造方法を提供することができる。

20

請求の範囲

1. 基板上にⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜を成長させる工程、

前記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜上に金属膜を堆積する工程、

- 5 前記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜に細孔を生じさせるとともに、前記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜中に空隙部を形成する工程、

前記空隙部が形成されたⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜上に、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中で埋め込み用ⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させて、前記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込む工程、

10 前記金属膜上に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物結晶の製造方法。

2. 基板上にⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜を成長させる工程、

前記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜上に金属膜を堆積する工程、

- 15 前記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜を成長させ前記金属膜を堆積した基板を、熱処理することにより、前記金属膜を金属窒化物膜に変え、かつ、前記金属窒化物膜に細孔を生じさせるとともに、前記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜中に空隙部を形成する工程、

20 前記空隙部が形成されたⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜上に、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中で埋め込み用ⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させて、前記ⅢⅢⅢ族窒化物結晶膜中の空隙部を埋め込む工程、

前記金属窒化物膜上に酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物結晶の製造方法。

- 25 3. 埋め込み用ⅢⅢⅢ族窒化物結晶および／またはⅢⅢⅢ族窒化物結晶を成長させる際に、 H_2 ガスを用いる方法およびカーボンを用いる方法のうち少なくとも1の方法により、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気を形成することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のⅢⅢⅢ族窒化物結晶の製造方法。

4. ⅢⅢⅢ族窒化物結晶が、 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ 結晶 ($0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$) である請求項1～請求項3のいずれかに記載のⅢⅢⅢ族窒化物結晶の製

造方法。

5. 金属膜がチタン、バナジウム、または少なくともチタンもしくはバナジウムを含む合金からなる請求項1～請求項4のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

5 6. 金属膜の厚さが10nm～1000nmである請求項1～請求項5のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法。

7. 請求項1～請求項6のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法であって、さらに前記基板を除去して、基板の金属膜上に成長させたIII族窒化物結晶のみを得ることを特徴とするIII族窒化物結晶の製造方法。

10 8. 請求項1～請求項7のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法により得られたIII族窒化物結晶の上に、さらに、酸素濃度0.1モル%以下の雰囲気中でIII族窒化物結晶を成長させる工程を含むことを特徴とするIII族窒化物結晶の製造方法。

15 9. 請求項1～請求項8のいずれかに記載のIII族窒化物結晶の製造方法により得られるIII族窒化物結晶。

1 / 1

FIG. 1A



FIG. 1B

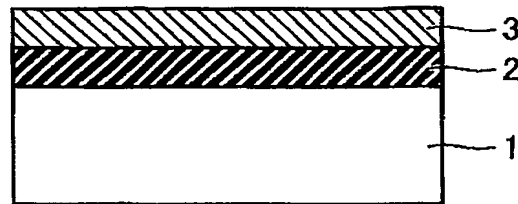


FIG. 1C

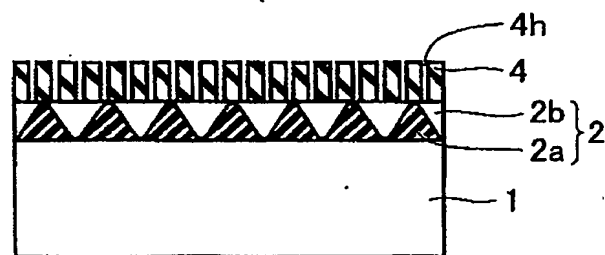


FIG. 1D

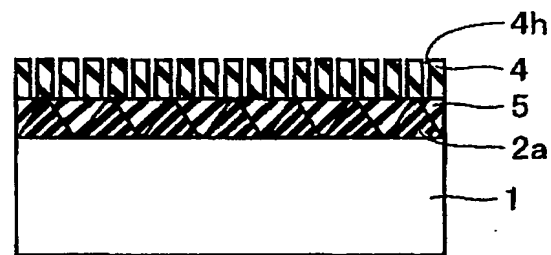
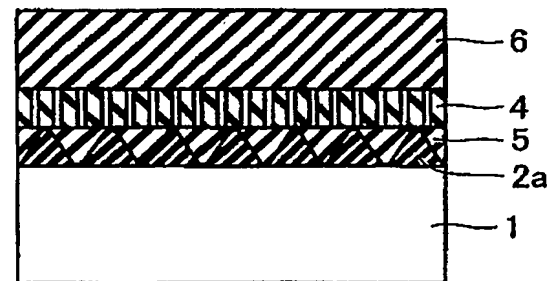


FIG. 1E



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/205

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B29/38, H01L21/205, 33/00, H01S5/323, 5/343

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-343728 A (NEC Corp.), 29 November, 2002 (29.11.02), Par. Nos. [0010] to [0062]; Figs. 1 to 8 & EP 1271627 A2 Par. Nos. [0042] to [0137]; Figs. 1 to 8 & US 2003/0017685 A1	1-9
A	EP 1246233 A2 (NEC Corp.), 02 October, 2002 (02.10.02), Par. Nos. [0049] to [0076]; Figs. 1 to 5 & JP 2003-178984 A Par. Nos. [0059] to [0086]; Figs. 1 to 5 & US 2002/0197825 A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 August, 2004 (17.08.04)Date of mailing of the international search report
31 August, 2004 (31.08.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007420

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-44400 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), Par. Nos. [0047] to [0071]; Figs. 1 to 6 & EP 967664 A1 Par. Nos. [0051] to [0072]; Figs. 1 to 6 & US 2002/0011599 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L 21/205

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C30B 29/38, H01L 21/205, 33/00, H01S 5/323, 5/343

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-343728 A (日本電気株式会社), 2002.11.29 【0010】-【0062】, 図1-8 & EP 1271627 A2, [0042]-[0137], 図1-8 & US 2003/0017685 A1	1-9
A	EP 1246233 A2 (NEC CORPORATION), 2002.10.02 [0049]-[0076], 図1-5 & JP 2003-178984 A, 【0059】-【0086】, 図1-5 & US 2002/0197825 A1	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.08.2004

国際調査報告の発送日

31.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和瀬田 芳正

4R

2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-44400 A (住友電気工業株式会社) , 2000.02.15 【0047】 - 【0071】 , 図1-6 & EP 967664 A1, [0051]-[0072], 図1-6 & US 2002/0011599 A1	1-9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.